ÜBER

BETA-NAPHTOCHINOLINSULFOSÄURE

UND

EINIGE IHRER DERIVATE.

INAUGURAL-DISSERTATION

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

K. BAYER. JULIUS-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT WÜRZBURG

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

VORGELEGT VON

KARL WILHELM GENTIL

AUS

ASCHAFFENBURG.

WÜRZBURG

BECKER'S UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI

1886.

Seinen theuren Verwandten

Herrn Director Karl Brand

und

Herrn Fabrikbesitzer Luitpold Brand

in Dankbarkeit

gewidmet

vom Verfasser.

Von den Naphtochinolinsulfosäuren sind bis jetzt nur die α- und eine β-Verbindung bekannt, aber beide Säuren nur noch sehr wenig untersucht.

Die α-Naphtochinolinsulfosäure wurde in den Höchster Farbwerken, vormals *Meister, Lucius* und *Brüning* dargestellt aus der α-Naphtylaminsulfosäure, Nitrobenzol, Glycerin und Schwefelsäure [1]), während *Skraup* und *Cobenzl* die β-Naphtochinolinsulfosäure durch Einwirken von Glycerin, Nitrobenzol und Schwefelsäure auf das β-Naphtylamin gewannen [2]).

Durch Herrn Professor Dr. *L. Medicus* wurde ich veranlasst, der Untersuchung der β-Naphtochinolinsulfosäure näher zu treten, und in Nachfolgendem sind die Resultate dieser Untersuchungen beschrieben.

Das Ausgangsmaterial, nämlich β-Naphtylaminsulfosäure (schwerlösliche Modification), erhielt ich durch gütige Vermittlung des Herrn Professor *Medicus* von der badischen Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen bereitwilligst zur Verfügung gestellt. Ich versäume desshalb nicht, dem genannten Hause meinen verbindlichsten Dank an dieser Stelle auszusprechen.

---

[1]) Berliner Berichte XVII. Ref. 148.

[2]) *Skraup* und *Cobenzl*, Mon. f. Chemie IV. 438.

Darstellung der Naphtochinolinsulfosäure.

Zur Darstellung der β-Naphtochinolinsulfosäure wurde eine gewogene Menge der β-Naphtylaminsulfosäure mit den berechneten Quantitäten Nitrobenzol, Glycerin und concentrirter Schwefelsäure im Rundkolben zusammengegeben und das Gemisch einige Zeit sich selbst überlassen. Es trat sofort starke Wärmeentwicklung und gelindes Schäumen der ganzen Masse ein. Später wurde der Kolbeninhalt am Rückflusskühler gelinde erwärmt, wobei nach kurzer Zeit eine äusserst stürmische Reaction eintrat, die sich durch lebhaftes Sieden und starkes Aufschäumen erkennen liess. Man unterbricht jetzt am besten die Erwärmung und beginnt damit erst wieder, wenn die heftige Reaction beendigt ist. Alsdann kann man ohne jede Gefahr die Einwirkung durch Erhitzen unterstützen und den Inhalt des Kolbens 10—12 Stunden lang im Sieden erhalten.

Nach Beendigung der Einwirkung der Reactionskörper, welche sich sehr leicht an heftigem Stossen erkennen lässt, trieb ich das überschüssige Nitrobenzol im Wasserdampfstrome ab, gab die ölige tiefbraune Masse in eine geräumige Porzellanschale, verdünnte mit viel Wasser und erhitzte zum Sieden.

Durch Zusatz einer concentrirten Baryumhydratlösung bis zur alkalischen Reaction, wurde die überschüssige Schwefelsäure als Baryumsulfat gefällt und die entstandene β-Naphtochinolinsulfosäure in ihr in heissem Wasser lösliches Baryumsalz übergeführt.

Von dem Baryumsulfat wurde abfiltrirt, das Filtrat stark eingeengt und das Baryumsalz der β-Naphtochinolinsulfosäure mit Schwefelsäure zerlegt. In dem Filtrate dieses Niederschlages schieden sich beim Concentriren braune Krystallkrusten ab, die stark mit schmierigen, harzigen Massen vermischt waren. Durch Kochen mit Wasser liessen sich die Harze von den Krystallen trennen, und durch öfteres

Kochen mit Thierkohle und Filtriren erhielt ich eine nur noch schwach gelb gefärbte Flüssigkeit, aus der sich beim Erkalten fast farblose Krystalle abschieden. Durch wiederholtes Umkrystallisiren erhielt ich so die reine β-Naphtochinolinsulfosäure.

β-Naphtochinolinsulfosäure.

$C_{10}H_5.SO_3H.C_3NH_3$.

Die auf eben beschriebene Weise entstandene β-Naphtochinolinsulfosäure von der Formel:

$C_{10}H_5(SO_3H)C_3NH_3$

krystallisirt in feinen weissen, seidenglänzenden Nadeln, die sich büschelförmig an einander reihen. In einem eigenthümlichen Zustande der Sättigung krystallisirt die Säure nicht mehr. Die wässerige Lösung der Säure fluorescirt sehr stark selbst noch in bedeutender Verdünnung und röthet blaues Lakmuspapier.

Kohlensaure Salze werden durch sie zersetzt. In Alkohol ist die Säure nur schwer löslich, in heissem Wasser aber um vieles leichter als in kaltem. Bei langsamem Verdunsten einer verdünnten wässerigen Lösung scheidet sich die Säure in besonders schönen, langen, feinen Nadeln ab, die leider sehr zerbrechlich sind. Auf dem Platinblech erhitzt, schmilzt die Säure leicht zusammen, bläht sich dann bei höherer Temperatur unter Verbreitung eines intensiven, nicht unangenehmen Chinolingeruches stark auf und verkohlt schliesslich ohne Asche zu hinterlassen.

Die β-Naphtochinolinsulfosäure krystallisirt mit Wasser, verliert dasselbe aber schon zum grössten Theile beim Liegen an der Luft; noch schneller verwittert sie über Schwefelsäure.

Einen ganz geringen Theil des Krystallwassers hält sie aber fest zurück und wird erst bei 140° absolut wasserfrei. Doch wollten verschiedene Versuche zur Bestimmung des Wassergehaltes nicht gelingen.

Die Analyse der β-Naphtochinolinsulfosäure ergab folgende Resultate:

0,2345 gr bei 140° getrockneter Säure ergeben beim Verbrennen im offenen Rohr mit chromsaurem Bleioxyd und vorgelegter Silberspirale 0,0808 gr Wasser und 0,5168 gr Kohlensäure.

Die Schwefelbestimmung wurde durch Schmelzen der wasserfreien Säure mit reinem Kaliumhydroxyd und Kaliumnitrat im Silbertiegel ausgeführt, das entstandene schwefelsaure Salz mit Chlorbaryum gefällt und das Baryumsulfat gewogen.

0,3146 gr β-Naphtochinolinsulfosäure ergaben so 0,2917 gr Baryumsulfat, entsprechend 0,0401 gr Schwefel.

Die Stickstoffbestimmung wurde nach *Zulkowskys* Methode ausgeführt und es lieferten dabei

0,3312 gr β-Naphtochinolinsulfosäure 15,90 cc Stickstoff bei 751 mm Barometerstand und 16° Temperatur.

Noch mehrere Analysen ergaben dieselben Verhältnisszahlen und es wurden

berechnet für $C_{10}H_5(SO_3H)C_3NH_3$	gefunden
C = 60,23%	60,09%
H = 3,47 „	3,79 „
N = 5,41 „	5,53 „
S = 12,35 „	12,74 „
O = 18,54 „	18,54 „
100,00%	100,69%

β-Naphtochinolinsulfosaures Baryum.

$C_{10}H_5.SO_3 : C_3NH_3$
$C_{10}H_5.SO_3 : C_3NH_3 > Ba.$

Das β-naphtochinolinsulfosaure Baryum wurde durch Uebersättigen der heissen concentrirten Lösung der β-Naphtochinolinsulfosäure mit Baryumcarbonat erhalten. Es scheidet

sich beim Erkalten dieser Lösung in kleinen weissen Krystallen aus, die durch einmaliges Umkrystallisiren leicht rein erhalten wurden.

Die Bestimmung des Baryums, durch Fällen der heissen concentrirten Lösung mit Schwefelsäure ausgeführt, ergab Zahlen, welche für das neutrale Baryumsalz der einwerthigen β-Naphtochinolinsulfosäure stimmten.

0,2540 gr β-naphtolinsulfosaures Baryum, bei 150° getrocknet ergaben 0,0888 gr Baryumsulfat oder 0,0522 gr Baryum.

Berechnet für:	
$C_{10}H_5SO_3 : C_3NH_3$ $C_{10}H_5SO_3 : C_3NH_3$ > Ba.	Gefunden:
20,98% Ba	20,55% Ba.

Die Bestimmung des Krystallwassergehaltes wurde an einem im Exsiccator getrockneten Salz vorgenommen:

0,6702 gr β-naphtochinolinsulfosaures Baryum verloren bis 150° zu constantem Gewicht 0,0858 gr Wasser entsprechend 12,82% Wasser.

Berechnet wurden für das β-naphtochinolinsulfosaure Baryum mit 5 Molecul Krystallwasser 12,12% H_2O für das Salz mit $5^1/_2$ Molecul dagegen 13,16% H_2O.

Das β-naphtochinolinsulfosaure Baryum zeigt dieselben Fluorescenzerscheinungen wie die freie Säure selbst; es löst sich im kalten Wasser schwer, im heissen jedoch leicht. In Alkohol ist es nur theilweise löslich.

β-Naphtochinolinsulfosaures Silber.

$C_{10}H_5.SO_3.Ag.C_3NH_3.3^1/_2H_2O.$

Durch Uebersättigen einer siedend heissen, concentrirten wässerigen Lösung von β-Naphtochinolinsulfosäure mit frisch gefälltem, feuchtem kohlensaurem Silber erhielt ich nach dem Filtriren der kochenden Lösung ein β-naphtochinolinsulfosaures Silber von der Zusammensetzung:

$C_{10}H_5SO_3Ag.C_3NH_3.3^1/_2H_2O.$

Dasselbe krystallisirt aus dem erkalteten Filtrate in schönen feinen Nadeln, die eine schwach gelbliche Färbung besitzen. Diese Krystalle sind sehr beständig gegen Licht und Luft und können geraume Zeit im zerstreuten Tageslicht liegen ohne zu dunkeln. In kaltem Wasser ist das Salz nur sehr schwer löslich, in heissem löst es sich etwas leichter; die wässrige Lösung zeigt ebenfalls Fluorescenz. Aus verdünnten wässerigen Lösungen scheidet sich bei längerem Stehen ein voluminöses graues Salz aus, das aus feinen Nadeln besteht, aber bei Einwirkung des Lichtes bald Zersetzung unter Schwärzung erleidet.

Die Analyse wurde ausgeführt, indem die unter Zuhilfenahme von Säure bewerkstelligte Lösung von β-naphtochinolinsulfosaurem Silber mit Salzsäure in der Hitze gefällt wurde.

0,7822 gr des bei 150° getrockneten Salzes lieferten 0,1479 gr Chlorsilber, entsprechend 0,1121 gr Silber.

Hieraus berechneten sich nun 29,06% Silber, während die Formel für das Salz

$$C_{10}H_5SO_3.Ag.C_3NH_3$$

29,52% Silber verlangt.

Die Bestimmung des Wassergehaltes im β-naphtochinolinsulfosauren Silber zeigte Zahlen, welche für die oben angeführte Formel stimmten. Es verloren nämlich

0,6800 gr β-naphtochinolinsulfosaures Silber bis zu 150° getrocknet bei constantem Gewicht 0,1020 gr Wasser entsprechend 15,00%. Die oben aufgestellte Formel verlangt 15,15% Wasser für $3^1/_2$ Molecul H_2O.

β-Naphtochinolinsulfosaures Kalium.

$$C_{10}H_5SO_3KC_3NH_3.$$

Neutralisirt man eine concentrirte heisse Lösung der β-Naphtochinolinsulfosäure mit einer Lösung von reinem

Kaliumhydroxyd möglichst genau, so krystallisirt aus der erkalteten Flüssigkeit ein Salz von der Zusammensetzung $C_{10}H_5SO_3KC_3NH_3$, ohne Krystallwasser.

Es bildet harte kleine Blättchen, die einen Stich ins röthliche besitzen, und in heissem Wasser löslich sind.

Zur Bestimmung des Kaliums wurde eine bestimmte Menge des β-naphtochinolinsulfosauren Kaliums mit concentrirter Schwefelsäure abgeraucht und bis zum constanten Gewicht geglüht.

0,5389 gr β-naphtochinolinsulfosaures Kalium ergaben auf solche Art behandelt 0,1640 gr Kaliumsulfat entsprechend 0,0736 gr Kalium.

Aus diesem Resultate berechnen sich 16,36% Kalium, während die Formel für das β-naphtochinolinsulfosaure Kalium 13,68% Kalium verlangt.

β-Oxynaphtochinolin.

$C_{10}H_5.OH : C_3NH_3$.

Um das β-Oxynaphtochinolin zu erhalten, schmolz ich in einem geräumigen Nickeltiegel die β-Naphtochinolinsulfosäure mit dem 2—3fachen Gewichte reinen Kaliumhydroxydes zusammen. Zur besseren Beobachtung und Regulirung der Temperatur gab ich den Tiegel in ein Paraffinbad.

Bei 239° färbte sich die schmelzende Masse gelb und ging bis 250° in lebhaftes Roth über, das sich bei steigender Temperatur in Braun verwandelte; bei 250° trat der characteristische Chinolingeruch auf und die Masse begann lebhaft zu schäumen. Nachdem eine Temperatur von 284°—285° erreicht war, blieb das Gemisch constant tiefbraun. Eine herausgenommene Probe ergab nach dem Neutralisiren mit Essigsäure eine massige Ausscheidung eines gelben β-Oxynaphtochinolins.

Man lässt nun die Schmelze erkalten, löst in gelinder Wärme in Wasser, neutralisirt mit Essigsäure und erhält

so einen schweren gelben Niederschlag, der sich sehr rasch absetzt; durch Dekantiren lässt er sich leicht reinigen.

Das auf diese Weise erhaltene β-Oxynaphtochinolin ist in Alkohol sehr leicht löslich und aus der alkoholischen Lösung durch Zusatz von viel Wasser wieder fällbar. Durch diese Eigenschaft des β-Oxynaphtochinolins ist die Reinigung desselben sehr erleichtert. Entfärbungsversuche, die ich wiederholt anstellte, blieben ohne Erfolg.

Das β-Oxynaphtochinolin ist ein feines gelbes Pulver; bei 250° schmilzt es noch nicht, sondern sublimirt unter theilweiser Zersetzung.

Die Analyse des β-Oxynaphtochinolins ergab Zahlen, welche auf die oben aufgestellte Formel stimmten:

0,2510 gr β-Oxynaphtochinolin ergaben 0,1150 gr Wasser und 0,7345 gr Kohlensäure.

0,2053 gr des β-Oxynaphtochinolins lieferten 13 cc Stickstoff bei einem Barometerstand von 751 mm und 220° Temperatur.

Berechnet für $C_{10}H_5(OH)C_3NH_3$		Gefunden
C	= 80,00%	79,89%
H	= 4,62 „	5,09 „
N	= 7,17 „	7,09 „

Krystallwasser besitzt das β-Oxynaphtochinolin nicht; in kaltem Wasser ist es nur sehr schwer löslich, in heissem etwas besser. In Aether löst es sich nicht, sehr leicht dagegen in Alkohol. Aus verdünnten Lösungen scheidet es sich bei langsamem Verdunsten in kleinen braunen Krystallen ab. Fluorescenz zeigen seine Lösungen nicht. In concentrirter Chlorwasserstoffsäure löst es sich beim Erwärmen leicht auf.

β-Oxynaphtochinolinchloroplatinat.

$(C_{10}H_5.OH.C_3NH_3.HCl)_2.PtCl_4.3H_2O.$

Versetzt man eine Lösung des β-Oxynaphtochinolins in conc. Salzsäure mit einer Lösung von Platinchlorid, so fällt ein schweres gelbes Pulver aus, welches ein Doppelsalz des salzsauren β-Oxynaphtochinolins mit Platinchlorid darstellt.

Aus verdünnten Lösungen scheidet es sich langsam in kleinen zu Warzen vereinigten Nadeln ab. Beim Erhitzen auf 150° verliert dieses salzsaure β-Oxynaphtochinolin-Platinchlorid sein Krystallwasser und färbt sich dabei tief dunkelbraun.

Die Platinbestimmung, durch Einäschern und Glühen eines gewogenen Theiles ausgeführt, ergab nachstehende Zahlen:

0,0997 gr lieferten 0,0245 gr Platin, entsprechend 24,68%.

Zwei Wasserbestimmungen führten zu demselben Resultate, es verloren nämlich, bis auf 150° erhitzt:

0,3496 gr 0,0230 gr Wasser entsprecheng 6,52%,
0,5862 gr 0,0368 gr Wasser entsprechend 6,27%.

Es stimmen diese Zahlen für die Formel

$(C_{10}H_5.OH.C_3NH_3.HCl)_2.PtCl_4.3H_2O.$

	Berechnet	Gefunden
Pt	= 24,60%	24,68%
$3H_2O$	= 6,31 „	6,52 „
		6,27 „

β-Naphtochinolinsulfosäure-Methylester.

$C_{10}H_5.SO_3.CH_3.C_3NH_3.2H_2O.$

Durch Behandeln des β-naphtochinolinsulfosauren Silbers mit Jodalkylen glaubte ich die Alkyle in den Säurerest gegen Austritt des Silbers einführen zu können.

Zu diesem Zwecke wurde eine gewogene Menge trocknen β-naphtochinolinsulfosauren Silbers mit der berechneten Menge Jodmethyl in einem Glasrohre eingeschmolzen und im Schiessofen erhitzt. Die Umsetzung ging sehr leicht und glatt vor sich, so dass ich spätere Versuche in Druckflaschen vornahm und bei dem niederen Siedepunkte des Jodmethyls die Druckflaschen einfach im Wasserbade erhitzte.

Nach wenigen Stunden war der Inhalt der Glasröhre oder auch der Druckflasche, von gebildetem Jodsilber gelb gefärbt, so dass ich die Reaction als beendet betrachten konnte. Der Inhalt wurde mit heissem Wasser ausgekocht, filtrirt, und das Filtrat eingeengt.

Es schieden sich beim Erkalten reichliche, gut ausgebildete Nadeln von schwach gelblich gefärbtem β-Naphtochinolinsulfosäure-Methylester ab. Dieselben wurden in heissem Wasser aufgenommen, mit etwas Thierkohle gekocht und dann filtrirt; die nun erhaltenen Krystalle waren fast weiss und auch ganz analysenrein. In kaltem Wasser ist der Ester schwer löslich, ebenso in Alkohol und Aether; leicht dagegen löst er sich in heissem Wasser.

Die wässerige Lösung zeigt ganz deutliche Fluorescenz. Bei 320° war der Ester noch nicht geschmolzen, bei höherer Temperatur findet Zersetzung statt und der bekannte Chinolingeruch tritt auf.

Die Analyse des bei 165° getrockneten β-Naphtochinolinsulfosäure-Methylesters ergab folgende Zahlen:

0,2584 gr des Esters lieferten 0,0942 gr Wasser und 0,5832 gr Kohlensäure.

Berechnet für: $C_{10}H_5SO_3.CH_3.C_3NH_3$	Gefunden:
C = 61,54%	61,57%
H = 4,03 „	4,06 „

0,9502 gr des Esters verloren bis 165° erhitzt 0,0106 gr Wasser, entsprechend 11,15% Wasser.

Berechnet für
$C_{10}H_5.SO_3.CH_3.C_3NH_3.2H_2O$
11,65% Wasser.

β-Naphtochinolinsulfosäure-Aethylester.

$C_{10}H_5.SO_3.C_2H_5.C_3NH_3.2H_2O$.

Diese Verbindung wurde ähnlich wie die vorhergehende durch Behandeln einer gewogenen Menge β-naphtochinolinsulfosauren Silbers mit der berechneten Menge Jodaethyl unter Druck dargestellt.

Der Inhalt der Druckflasche lieferte, mit kochendem Wasser extrahirt eine schön krystallisirende Verbindung, deren Analyse auf den β-Naphtochinolinsulfosäure-Aethylester stimmte.

Es krystallisirt dieser Ester in feinen, lebhaften Glanz zeigenden Blättchen, welche mit dem β-Naphtochinolinsulfosäure-Methylester dieselben Eigenschaften theilen.

Nur hält dieser Ester sein Krystallwasser noch hartnäckiger zurück. Die Analysen des bei 140° und 160° getrockneten Esters lieferten für Wasser und Kohlensäure Zahlen, welche bei 140° für $1^1/_2$ Molecul, bei 160° für $^1/_2$ Molecul Krystallwasser stimmten. Erst bei 180° war sämmtliches Krystallwasser weggegangen.

Erst eine Verbrennung des bei 180° getrockneten Esters zeigte, dass jetzt eine wasserfreie Substanz vorlag.

0,2492 gr β-Naphtochinolinsulfosäure-Aethylester lieferten 0,1040 gr Wasser und 0,5785 gr Kohlensäure.

0,1758 gr β-Naphtochinolinsulfosäure-Aethylester verloren beim Erhitzen bis 180° 0,0196 gr Wasser; eine Gewichtsabnahme war jetzt nicht mehr wahrzunehmen.

Berechnet für: $C_{10}H_5.SO_3.C_2H_5.C_3NH_3$	Gefunden:
C = 62,71%	62,56%
H = 4,52 „	4,60 „

Für $C_{10}H_5.SO_2H_5.C_3NH_3.2H_2O$ berechnen sich 11,14% Krystallwasser, während 11,15% gefunden wurden.

Der β-Naphtochinolinsulfosäure-Aethylester zeigt in seinen sämmtlichen Eigenschaften eine grosse Uebereinstimmung mit dem beschriebenen β-Naphtochinolinsulfosäure-Methylester, was Löslichkeit, Schmelzpunkt u. s. w. betrifft, doch zeigt seine wässerige Lösung eine stärkere Fluorescenz, und die Krystalle bilden Tafeln und Blättchen, im Gegensatze zu dem Methylester, der nur in Nadeln krystallisirt.

β-Naphtochinolinsulfosäure-Amylester.

$C_{10}H_5.SO_3.C_5H_{11}.C_3NH_3.2H_2O.$

Wie die beiden soeben beschriebenen Ester der β-Naphtochinolinsulfosäure mit Alkylen, wird auch dieser durch Umsetzung einer gewogenen Menge β-naphtochinolinsulfosauren Silbers mit der berechneten Quantität Jodamyl unter Druck gewonnen.

Nach dem Auskochen des Inhalts der Druckflasche mit heissem Wasser resultirt nach dem Filtriren eine schön krystallisirende Verbindung, welche sich als der wasserhaltige β-Naphtochinolinsulfosäure-Amylester ansprechen lässt.

Durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser, dem man etwas Thierkohle zugesetzt hat, erhält man im eingeengten erkalteten Filtrate schöne schwach gelblich gefärbte Blättchen von lebhaftem Glanze.

Die Eigenschaften dieses Esters stimmen mit denen der beiden bereits beschriebenen Ester der β-Naphtochinolinsulfosäure überein. Sein Krystallwasser aber gibt der Ester leichter, nämlich schon bei 160° vollständig ab, obwohl er denselben Gehalt an Krystallwasser zeigt, wie die früheren.

Die Analyse des bei 160° getrockneten Esters stimmt auf die wasserfreie Verbindung.

0,2462 gr β-Naphtochinolinsulfosäure-Amylester gaben 0,1174 gr Wasser und 0,5868 gr Kohlensäure.

0,2478 gr des Esters verloren, bis zur Gewichtsconstanz bei 160° getrocknet 0,0260 gr Wasser.

Berechnet für: $C_{10}H_6SO_3.C_5H_{11}.C_3NH_3$	Gefunden:
C = 65,65%	65,63%
H = 5,77 „	5,48 „
$2\,H_2O$	
9,87%	10,47%

Professor Dr. *Claus* in Freiburg nennt diese eigenthümlichen Verbindungen, die in ihrer Bildungsweise mit den reinen Estern übereinstimmen, aber sonst chemisch von denselben verschieden sind, Betaïnähnliche Körper. Verschiedene von mir angestellte Versuche, durch Behandeln mit Alkalien Produkte zu gewinnen, welche einen Einblick in die chemische Constitution gestatten würden, waren erfolglos.

β-Cyannaphtochinolin.

$C_{10}H_5.CN.C_3NH_3$.

Durch Einwirkung von Cyankalium auf Parachinolinsulfosäure hatten sowohl *B. Hopp*, als auch *Fischer* und *Wittmack* ein Cyanid des Parachinolins erhalten.

Auf demselben Wege ist es mir gelungen, die Sulfongruppe in der β-Naphtochinolinsulfosäure durch die Cyangruppe zu ersetzen.

Die Umsetzung erfolgt sehr glatt durch Einwirkung von trocknen Cyankalium auf das Kaliumsalz der β-Naphtochinolinsulfosäure bei höherer Temperatur. Statt des trocknen Cyankaliums lässt sich auch wasserfreies Ferrocyankalium mit demselben Erfolge verwenden, wenn man mit entsprechend geräumigen Apparaten arbeitet, die dem starken Aufblähen des Ferrocyankaliums beim Erhitzen Rechnung tragen.

Zum Zwecke der Darstellung wurde das trockne und möglichst fein gepulverte β-naphtochinolinsulfosaure Kalium

mit dem doppelten Gewichte reinen pulverisirten wasserfreien Cyankaliums innig gemengt und das Gemisch der Destillation in einem eisernen Rohr von cca. 4 cm Durchmesser unterworfen. Dabei wurde fortwährend ein lebhafter Kohlensäurestrom durch das erhitzte Rohr geleitet, um die gebildeten Produkte aus dem Rohre in die Vorlage zu drängen.

Bei beginnender Rothgluth traten schwere Nebel von weisser bis gelber Farbe auf, die sich in den gut gekühlten Vorlagen erst zu einem dicken Oele verdichteten und dann zu festen Krusten erstarrten.

Das Gemenge im Rohre blähte sich oft so stark auf, dass trotz der besten Vorsichtsmassregeln ein Verstopfen des Rohres nicht zu vermeiden war.

Nach beendigter Reaction, als sich keine Nebel mehr zeigten, wurden die in der Vorlage gebildeten Krusten zur Entfernung der Nebenprodukte mit kaltem Wasser und schwacher Natronlauge gewaschen und der verbleibende Rückstand in Alkohol gelöst. Aus dieser Lösung ist es durch viel Wasser fast vollständig fällbar.

Durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser erhält man feine weisse Blättchen von einem intensiven, angenehmen Geruch der an den Blüthengeruch von Prunus Padus erinnert. In Alkohol ist das β-Cyannaphtochinolin sehr leicht löslich; es löst sich auch in heissem Wasser, schwerer in kaltem; heisses Ligroin nimmt das β-Cyannaphtochinolin ebenfalls leicht auf und scheidet es in Form schwach gelb gefärbter Warzen und Krusten ab.

Das β-Cyannaphtochinolin schmilzt bei 122°, doch verliert es schon bei 118° unter theilweiser Erweichung seine Form. Krystallwasser besitzt das β-Cyannaphtochinolin nicht.

Die Stickstoffbestimmung, nach *Zulkowsky* ausgeführt, stimmte auf die Formel:

$$C_{10}H_5CN.C_3NH_3.$$

0,2350 gr β-Cyannaphtochinolin ergaben 29,80 cc Stickstoff bei 752 mm Barometerstand und 26° Temperatur.

Es berechneten sich daraus 13,91% Stickstoff, während die Formel 13,73% verlangt.

Bei vorsichtigem Erhitzen zwischen Uhrgläsern schmilzt das β-Cyannaphtochinolin zusammen und sublimirt; es scheidet sich aus den weissen Nebeln an den kälteren Stellen in langen weissen Nadeln ab, die sehr zerbrechlich sind.

In starken Mineralsäuren ist das β-Cyannaphtochinolin schon in der Kälte löslich, während selbst starke Alkalien ohne Einwirkung sind.

β-Naphtochinolincarbonsäure.

$C_{10}H_5.COOH.C_3NH_3$.

Durch längeres Einwirken von starker Chlorwasserstoffsäure oder auch concentrirter Alkalien in der Wärme unter Druck wird die Cyangruppe allmälig in die Carboxylgruppe übergeführt.

Um zu einer Carbonsäure des β-Naphtochinolins zu gelangen, liess ich im zugeschmolzenen Rohre starke Salzsäure auf β-Cyannaphtochinolin längere Zeit bei 160° einwirken.

Nach wenigen Stunden hat sich das β-Naphtochinolincyanid mit gelblicher bis rother Farbe vollständig gelöst. Das Rohr wurde nun geöffnet und der Inhalt der Röhre in einer Schale verdunstet; es verblieb ein gleichmässig gelber Rückstand, der einige Neigung zur Krystallbildung zeigte. Dieser Trockenrückstand aus Salmiak und Carbonsäure bestehend, wurde mit absolutem Alkohol behandelt, um die Carbonsäure von dem Salmiak zu trennen. Aus der alkoholischen Lösung schieden sich gelbe Krystalle ab, die sich zu runden Krystallbündeln zusammenfügten. Durch wiederholtes Umkrystallisiren erhielt ich sehr feine weisse Flocken in geringer Ausbeute; dieselben gesammelt, getrocknet, lieferten verbrannt Zahlen, welche auf die Carbonsäure des β-Naphtochinolins stimmten. Es hielt schwer und war sehr langwierig, die letzten Spuren von Chlor zu entfernen.

0,1986 gr der über Schwefelsäure getrockneten β-Naphtochinolincarbonsäure lieferten 0,0726 gr Wasser und 0,5508 gr Kohlensäure.

Berechnet für: $C_{10}H_5.COOH.C_3NH_3$	Gefunden:
C = 75,33 %	75,63 %
H = 4,036 „	4,56 „

Die Säure löst sich in heissem Wasser sehr schwer, in kaltem fast gar nicht, sehr leicht dagegen in Alkohol. Einen Schmelzpunkt konnte ich nicht beobachten, doch schmilzt die β-Naphtochinolincarbonsäure bei höherer Temperatur auf dem Platinbleche, verkohlt und gibt den bekannten aromatischen Chinolingeruch.

Als diese Arbeit bereits abgeschlossen war, erschien in den Berliner Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft[1]) eine Mittheilung, dass die β-Naphtylaminsulfosäure der badischen Anilin- und Sodafabrik ein Gemenge von drei isomeren β-Naphtylaminsulfosäuren sei. Diese drei Säuren unterscheiden sich durch die Lösungsverhältnisse ihrer Natrium- und Baryumsalze zu Alkohol und Wasser. Ich suchte nun unter Zuhilfenahme der in obiger Arbeit beschriebenen Methode die drei Säuren zu isoliren, und zwar benutzte ich das Verhalten der Natronsalze zu 95% Alkohol. Auf diesem Wege erhielt ich die schwerstlösliche Säure, von blauer Fluorescenz, die von mir verarbeitet wurde.

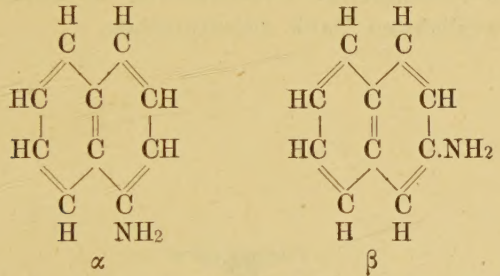
Nach entsprechender Reinigung führte ich dieselbe in die β-Naphtochinolinsulfosäure über durch Behandeln mit Glycerin, Nitrobenzol und Schwefelsäure nach der *Skraup*schen Synthese, und unterwarf die resultirende Säure einer Analyse, welche genau mit der von mir beschriebenen und als β-Naphtochinolinsulfosäure bezeichneten Säure übereinstimmt.

[1]) Berl. Ber. XVIII. Ref. 9.

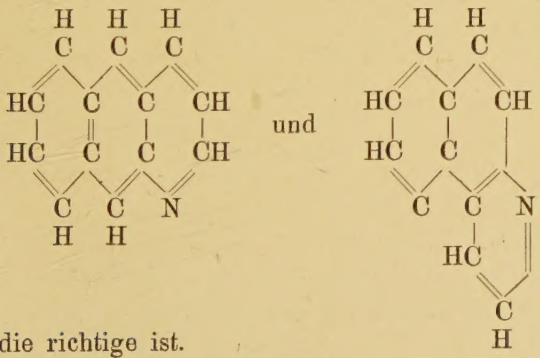
Um mich zu überzeugen, führte ich an Stelle der Sulfongruppe durch Schmelzen mit Alkalien die Hydroxylgruppe in die so bereitete Säure ein, konnte aber auch hier einen Unterschied von der ursprünglich von mir hergestellten Verbindung nicht constatiren.

Es dürfte also die von mir hergestellte β-Naphtochinolinsulfosäure der schwerstlöslichen β-Naphtylaminsulfosäure entsprechen.

Nach den bis jetzt bekannten Thatsachen kommen dem α- und dem β-Naphtylamin nachstehende Constitutionsformeln zu:



Skraup[1]), dem wir die meisten und eingehendsten Arbeiten über Constitution in der Chinolinreihe verdanken, hat festgestellt, dass dem β-Naphtochinolin ebenso, wie dem α-Naphtochinolin, phenanthrenartige Structur zukommt, dass also von den beiden möglichen Formeln



letztere die richtige ist.

[1]) *Ed. H. Skraup* u. *A. Cobenzl*, Ueber α- und β-Naphtochinolin, Sitzungsberichte d. k. Akad. LXXXVII, II 1089.

An welcher Stelle die Sulfogruppe der β-Naphtochinolinsulfosäure steht, ist vorderhand nicht zu entscheiden, doch sollen darüber Versuche angestellt werden, die gleichzeitig dann Aufschluss über die Constitution der entsprechenden β-Naphtylaminsulfosäure geben werden.

Zum Schlusse gestatte ich mir, Herrn Professor Dr. *Ludwig Medicus* für die gütige Ueberlassung der Arbeit und seine fortwährende Unterstützung in Rath und That meinen herzlichsten Dank auszusprechen.